

DERWENT-ACC-NO: 1976-13622X

DERWENT-WEEK: 197608

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polyesters prod. catalysts - comprising
titanium and
cobalt salts

PATENT-ASSIGNEE: TORAY IND INC [TORA]

PRIORITY-DATA: 1974JP-0071595 (June 22, 1974)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 51000595 A	January 6, 1976	N/A
000 N/A		
JP 80005531 B	February 7, 1980	N/A
000 N/A		

INT-CL (IPC): C08G063/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 51000595A

BASIC-ABSTRACT:

Polyesters are prep'd. by reacting glycol with terephthalic acid in more than 1.24, pref. 1.6-2.4 molar ratio. The catalyst comprises titanic acid, TiF₄, Ti oxalate and cobalt cpd., chloride, fluoride, hydroxide, acetate, etc. The catalytic activity is high and the prods. are colourless.

DERWENT-CLASS: A23

CPI-CODES: A02-A06; A02-A06B; A05-E04A;

公開特許公報



特許願(1)

49.6.22

昭和年月日

特許長官職

1. 発明の名称 ポリエステルの製造方法

2. 発明者

住所 愛媛県伊予郡松前町筒井 1451

氏名 小林勝治 (外2名)

3. 特許出願人

郵便番号 103-□□

住所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

名称 (315) 東レ株式会社

代表取締役 藤吉次英

4. 代理人

郵便番号 103-□□

住所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

名称 東レ株式会社内

氏名 (6509) 岩田義

5. 添付書類の目録

(1) 明細書	方	審査	1通
(2) 願書の副本			1通
(3) 受取状			2行別

特許出願の特許権に添付した要件を記載する欄

⑪特開昭 51-595

⑬公開日 昭51. (1976) 1. 6

⑫特願昭 49-71595

⑯出願日 昭49. (1974) 6. 22

審査請求 未請求 (全4頁)

府内整理番号 65704A

7/85-45-

7/85-45-

7/85-45-

⑮日本分類

26(D12

26(D101,1

265,D101,2/1

139,G11

⑯Int.CI²

C08G 63/22

C08G 63/34/11

B01J 2/106

しかるに特にエチレンテレフタレートを主成分とするポリエステルに対してチタン化合物は例外なくポリマを着色し、あまり実用されていないのが実情であった。

ところでチタン化合物によるポリエステルの着色はその防止方法として例えばテレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化終了後、触媒として使用したチタン化合物をリン化合物で完全に失活させ、しかる後適当な触媒を使用して重合させる方法(特開昭48-43790)が知られている。

この点本発明者等もチタン化合物を使用した場合に必要十分な量のリン化合物を重合直前に加えることでチタン化合物による着色の度合が軽減することを認めているが、あくまでも着色の軽減にとどまり、チタン化合物を使用しないポリエステルにくらべて明らかにポリマ色調が劣ることもまた認めるところである。

本発明者等はポリエステル製造、就中直接重合法におけるエステル化反応に対して高活性なチタ

ン化合物を使用した場合のポリマ色調を積極的に改良するためかねてより検討中のところ、エステル化条件と特定のチタン化合物を含む触媒群との組合せが特に効果的であることを見出し、本発明に至つた。

すなわち、本発明はテレフタル酸とグリコールとを主な出発原料とするポリエステルの製造において、エステル化反応時の酸成分に対するグリコール成分のモル比を1.24以上とし、かつチタン酸、フッ化チタン酸、シニウ酸チタン酸あるいはそれらの塩から選ばれた少なくとも1種のチタン化合物およびコバルト化合物を存在させることを特徴とするポリエステルの製造方法を提供するものである。

本発明方法はまずテレフタル酸とエチレングリコールあるいはブタンジオール-1,4で代表されるグリコールとのエステル化反応において酸成分に対するグリコール成分のモル比を1.24以上、好ましくは1.6~2.4とする必要がある。

すなわち、この場合のエステル化反応は粉体の

これらのチタン化合物はいずれもエステル化触媒、重合触媒として作用するが、特にエステル化触媒として高活性を示すため通常エステル化前に添加される場合が多い。エステル化後(重合前)に添加する場合にも有効であるのはもちろんである。

添加量としては0.05重量%以下、好ましくは0.005~0.03重量%である。

更にコバルト化合物は例えば塩化物、フッ化物、水酸化物、酢酸塩等であり、チタン化合物の場合と同様エステル化前またはエステル化終了後に添加される。

添加量としては0.08重量%以下、好ましくは0.001~0.05重量%である。

要するに本発明の特徴とするところはポリエステルの製造において、エステル化時の酸成分に対するグリコール成分とのモル比と特定のチタン化合物およびコバルト化合物からなる触媒群との組合せにあり、この点いすれが欠けても白色度の優れたポリエステルを得ることができないのである。

テレフタル酸と液体のグリコールとを混練反応させる、いわゆる不均一反応であり、しかも高温下で長時間を必要とするためポリエステルの着色が起り易く、特にチタン化合物共存下ではその傾向が大であつた。

ここに於いて本発明者等はエステル化反応時の酸成分に対するグリコール成分のモル比を1.24以上にするとチタン化合物共存下においてもポリマ着色を抑制するのに効果的であることを見出したものであつて、モル比1.24未満では触媒として高活性なチタン化合物を使用する限り、他に如何なる手段をとらしてもポリマ着色の防止ができないのである。

なおここでいう酸成分とは未反応のテレフタル酸であり、そしてグリコール成分とは未反応のグリコールとエステル中のグリコール成分との総和である。

ついでチタン化合物はチタン酸、フッ化チタン酸、シニウ酸チタン酸、あるいはこれらの塩の少なくとも1種が使用される。

なお本発明におけるポリエステルはテレフタル酸およびグリコールを主な出発原料として得られるポリエチレンテレファレートあるいはポリテトラメチレンテレファレートのようなポリエステルであるが、少量のイソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ヘキサヒドロテレフル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、安息香酸、ブタンジオール-1,4、ベンタジオール-1,5、ヘキサンジオール-1,6、ネオベンチルグリコール、シクロヘキサンジオール、グリセリン、ペントエリスリトール、ステアリルアルコールなどの共重合成分、あるいはその他の添加剤、変性剤、触媒等を含んでいてもよい。

またエステル化反応および重合反応についても上記したような本発明の要件が満たされる限り、他は従来公知の反応条件を適用すること、あるいは各種アミン、アルカリ、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のよう軟化点防止剤、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウムのよう重合触媒、無機微粒子、シリコンのよう滑性付与剤等

を添加することは何ら差支えない。

以上述べた様に本発明はポリエステル製造においてエステル化反応時の酸成分に対するグリコール成分のモル比と特定のチタン化合物およびコバルト化合物からなる触媒群との組合せにその特徴があり、本発明に従えばポリエステル製造において触媒活性の優れたチタン化合物を使用するため反応時間が大巾に短縮できるのは勿論、特にチタン化合物を使用したとき如何にしてもさけ得なかつたポリマ着色が改善できる等その効果は著しい。

以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお本実施例中における部はすべて重量部で示し、また色調は測色色差計による L, a, b で表わした。L 値が高く、b 値が低いもの程白色度はよい。

実施例 1

テレフタル酸 (TPA) 8.6 部、エチレングリコール (EG) 41.8 部 (酸成分とグリコール成分のモル比 1.30) をオートクレーブに仕込み第 1 表に示すチタン化合物 0.02 部および塩化コバルト

実施例 2

TPA 57.3 部、EG 26.6 部および実施例 1 に準じる方法で得られたエステル化反応生成物 (BHT) 35.4 部をシニウ酸チタニカリ ($K_2TiO(OH)_2 \cdot 2H_2O$) 0.02 部および塩化コバルト 0.04 部を触媒として 240°C, 1.5 kg/cm² でエステル化しついで実施例 1 と同一条件で重合した。エステル化時間およびポリマ色調は第 2 表のとおりである。

第 2 表

エステル化時間	ポリマ色調		
	L	a	b
3:20	701	-15	-24

比較実施例 1

実施例 1 におけるチタン化合物として第 3 表のようなテトラアルキルチタネートを 0.02 部用い、他は同一条件でエステル化および重合をおこなつた。エステル化時間およびポリマ色調は第 3 表のとおりで白色度のすぐれたポリマは得られなかつた。

特開昭51-595 (3)

0.04 部を添加し 1.5 kg/cm², 240°C でエステル化する。ついで Sb_2O_3 0.03 部、リン酸 0.05 部、 TiO_2 0.5 部を添加し 285°C, 1.0 kg 以下の高真空で組重合し 0.0 P 溶媒による極限粘度が 0.63~0.67 のポリマを得た。

一方チタン化合物と塩化コバルトを添加しないものをブランクとして同一条件でエステル化および重合した。各々のエステル化時間およびポリマ色調は第 1 表のとおりで T1 と 00 を併用することによりエステル化時間を短縮しつつポリマ色調を向上できることがわかる。

第 1 表

チタン化合物	エステル化時間	ポリマ色調		
		L	a	b
K_2TiO_2	4:52	705	-1.4	-28
Na_2TiO_4	4:49	703	-0.7	-25
K_2TiF_6	4:38	709	-1.2	-3.0
$K_2TiO(OH)_2 \cdot 2H_2O$	4:29	710	-0.9	-2.9
$K_2Ti(OH)_3$	4:33	705	-0.6	-2.7
なし	6:12	698	0.2	11

た。

第 3 表

チタン化合物	エステル化時間	ポリマ色調		
		L	a	b
テトラブチルチタネート	4:30	681	-0.9	2.8
テトラプロピルチタネート	4:47	67.9	-1.1	3.1
テトラステアリルチタネート	4:56	68.5	-1.0	2.9
エチレングリコールチタネート	4:27	67.0	-0.8	3.5

比較実施例 2

TPA 8.6 部、EG 35.4 部 (酸成分に対するグリコール成分のモル比 1.1) をシニウ酸チタンカリ ($K_2TiO(OH)_2 \cdot 2H_2O$) 0.02 部を触媒として 1.5 kg/cm², 240°C でエステル化し実施例 1 と同一条件で重合した。エステル化時間およびポリマ色調は第 4 表のとおりで白色度のすぐれたポリマを得ることはできなかつた。

第 4 表

エステル化時間	ポリマ色調		
	L	a	b
4:50	687	-0.5	1.8

比較実施例 3

実施例 1において $\text{O}_2\text{O}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ を添加しない以外は全く同一の条件でエステル化および重合を行なつた。エステル化時間およびポリマ色調は第 5 表のとおりで白色度のすぐれたチップは得られなかつた。

第 5 表

チタン化合物	エステル化時間	ポリマ色調		
		L	a	b
K_2TiO_4	4:50	69.2	-1.2	3.2
Na_2TiO_4	4:52	68.9	-0.4	3.8
K_2TiF_6	4:32	69.5	-0.8	2.5
$\text{K}_2\text{TiO}(\text{O}_2\text{O}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4:30	69.9	-1.1	2.8
$\text{K}_2\text{Ti}(\text{O}_2\text{O}_6)_2$	4:35	69.0	-0.5	3.1

6. 前記以外の発明者

住 所 エビケン イログンマ サナヲウフイ
愛媛県伊予郡松前町筒井 1461
氏 名 シカタ カズヒコ
新宮 康彦

エビケン イログンマ サナヲウフイ
愛媛県伊予郡松前町筒井 1415
タカミチ ヒコ
田中三千彦

特許出願人 東レ株式会社